



July 3, 2001
09/897,116
Naoki Hara, Esq.

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

McDermott, Will & Emery

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2001年 6月19日

出願番号

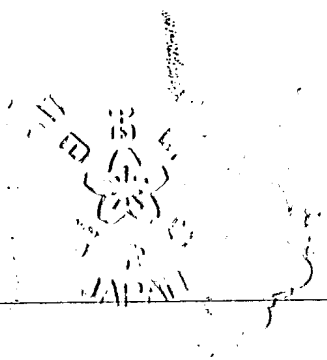
Application Number:

特願2001-184558

出願人

Applicant(s):

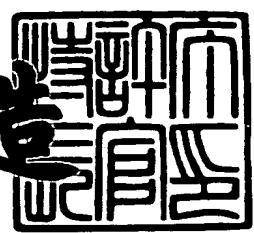
日産自動車株式会社



2001年 7月27日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3065922

【書類名】 特許願
 【整理番号】 NM01-00065
 【提出日】 平成13年 6月19日
 【あて先】 特許庁長官殿
 【国際特許分類】 H01M 8/14
 【発明の名称】 固体電解質型燃料電池
 【請求項の数】 12

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社
 社内

【氏名】 原 直樹

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社
 社内

【氏名】 宗 像 文 男

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社
 社内

【氏名】 岩 崎 靖 和

【特許出願人】

【識別番号】 000003997

【氏名又は名称】 日産自動車株式会社

【代表者】 カルロス ゴーン

【代理人】

【識別番号】 100102141

【弁理士】

【氏名又は名称】 的場 基憲

【電話番号】 03-5840-7091

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000-202262

【出願日】 平成12年 7月 4日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 061067

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9810101

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 固体電解質型燃料電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ペロブスカイト型化合物からなる第 1 固体電解質層と、第 1 固体電解質層の一方の面側に設けられた空気極と、第 1 固体電解質層の他方の面側に設けられた燃料極と、第 1 固体電解質層と空気極との間に介在する第 2 固体電解質層を有する固体電解質型燃料電池であって、当該固体電解質型燃料電池の作動条件下において、前記第 2 固体電解質層における電解質の伝導担体であるイオン、電子、ホールによる伝導のうちのホールによる伝導の割合が前記第 1 固体電解質よりも小さく、酸素イオンによる伝導の割合が大きいことを特徴とする固体電解質型燃料電池。

【請求項 2】 第 1 固体電解質層の酸素イオン輸率を t_{po} 、全伝導度を σ_p 、層厚を L_p 、

第 2 固体電解質層の酸素イオン輸率を t_{co} 、全伝導度を σ_c 、層厚を L_c とするとき、

$$L_p / (t_{po} \times \sigma_p) > L_c / (t_{co} \times \sigma_c)$$

であることを特徴とする請求項 1 記載の固体電解質型燃料電池。

【請求項 3】 第 1 固体電解質層の酸素イオン輸率を t_{po} 、

第 2 固体電解質層の全伝導度を σ_c 、層厚を L_c 、酸素イオン輸率を t_{co} 、燃料電池への負荷電流密度を J 、燃料電池の理論起電力を E_0 とするとき、

$$(t_{co} - t_{po}) \cdot E_0 > J \cdot L_c / t_{co} \cdot \sigma_c$$

であることを特徴とする請求項 1 記載の固体電解質型燃料電池。

【請求項 4】 ペロブスカイト型化合物からなる第 1 固体電解質層と、第 1 固体電解質層の一方の面側に設けられた空気極と、第 1 固体電解質層の他方の面側に設けられた燃料極と、第 1 固体電解質層と燃料極との間に介在する第 3 固体電解質層を有する固体電解質型燃料電池であって、当該固体電解質型燃料電池の作動条件下において、前記第 3 固体電解質層における電解質の伝導担体であるイオン、電子、ホールによる伝導のうちの電子とプロトンによる伝導の割合が前記第 1 固体電解質よりも小さく、酸素イオンによる伝導の割合が大きいことを特徴

とする固体電解質型燃料電池。

【請求項 5】 第 1 固体電解質層の酸素イオン輸率を t_{po} 、全伝導度を σ_p 、層厚を L_p 、

第 3 固体電解質層の酸素イオン輸率を t_{ao} 、全伝導度を σ_a 、層厚を L_a とするとき、

$$L_p / (t_{po} \times \sigma_p) > L_a / (t_{ao} \times \sigma_a)$$

であることを特徴とする請求項 4 記載の固体電解質型燃料電池。

【請求項 6】 第 1 固体電解質層の酸素イオン輸率を t_{po} 、

第 3 固体電解質層の全伝導度を σ_a 、層厚を L_a 、酸素イオン輸率を t_{ao} 、

燃料電池への負荷電流密度を J 、燃料電池の理論起電力を E_0 とするとき、

$$(t_{ao} - t_{po}) \cdot E_0 > J \cdot L_a / t_{ao} \cdot \sigma_a$$

であることを特徴とする請求項 4 記載の固体電解質型燃料電池。

【請求項 7】 ペロブスカイト型化合物からなる第 1 固体電解質層と、第 1 固体電解質層の一方の面側に設けられた空気極と、第 1 固体電解質層の他方の面側に設けられた燃料極と、第 1 固体電解質層と空気極との間に介在する第 2 固体電解質層と、第 1 固体電解質層と燃料極との間に介在する第 3 固体電解質層を有する固体電解質型燃料電池であって、当該固体電解質型燃料電池の作動条件下において、前記第 2 固体電解質層における電解質の伝導担体であるイオン、電子、ホールによる伝導のうちのホールによる伝導の割合が前記第 1 固体電解質よりも小さく、酸素イオンによる伝導の割合が大きく、かつ前記第 3 固体電解質層における電解質の伝導担体であるイオン、電子、ホールによる伝導のうちの電子と水素イオンによる伝導の割合が前記第 1 固体電解質よりも小さく、酸素イオンによる伝導の割合が大きいことを特徴とする固体電解質型燃料電池。

【請求項 8】 第 1 固体電解質層の酸素イオン輸率を t_{po} 、全伝導度を σ_p 、層厚を L_p 、

第 2 固体電解質層の酸素イオン輸率を t_{co} 、全伝導度を σ_c 、層厚を L_c 、

第 3 固体電解質層の酸素イオン輸率を t_{ao} 、全伝導度を σ_a 、層厚を L_a とするとき、

$$L_p / (t_{po} \times \sigma_p) > L_c / (t_{co} \times \sigma_c) + L_a / (t_{ao} \times \sigma_a)$$

であることを特徴とする請求項 7 記載の固体電解質型燃料電池。

【請求項 9】 第 1 固体電解質層の酸素イオン輸率を t_{po} 、
第 2 固体電解質層の全伝導度を σ_c 、層厚を L_c 、酸素イオン輸率を t_{co} 、
第 3 固体電解質層の全伝導度を σ_a 、層厚を L_a 、酸素イオン輸率を t_{ao} 、
前記第 2 および第 3 固体電解質層の酸素イオン輸率 t_{co} および t_{ao} のうち値の
小さい方を t_{cao} 、

燃料電池への負荷電流密度を J 、燃料電池の理論起電力を E_0 とするとき、

$$(t_{cao} - t_{po}) \cdot E_0 > J \cdot (L_c / t_{co} \cdot \sigma_c + L_a / t_{ao} \cdot \sigma_a)$$

であることを特徴とする請求項 7 記載の固体電解質型燃料電池。

【請求項 10】 第 1 固体電解質層が組成式

$L a_{2-x-y} L n_x A_y G a_{1-z} B_z O_{3-0.5(x+y+z)}$
で示される $L a G a$ 系ペロブスカイト型化合物(ここで、 $L n : Y, Y b, G d$
、 $S m, N d$ からなる元素から選ばれた 1 種以上、 $A : S r, B a, C a$ からなる
元素から選ばれた 1 種以上、 $B : M g, Z n$ からなる元素から選ばれた 1 種も
しくは 2 種、 $x : 0.05 \sim 0.15$ 、 $y : 0.05 \sim 0.15$ 、 $z : 0.05 \sim 0.25$)であることを特徴とする請求項 1 ないし 9 のいずれかに記載の固体
電解質型燃料電池。

【請求項 11】 第 2 固体電解質層が安定化ジルコニアまたはセリア系酸化
物であることを特徴とする請求項 1, 2, 3, 7, 8, 9 および 10 のいずれか
に記載の固体電解質型燃料電池。

【請求項 12】 第 3 固体電解質層が安定化ジルコニアまたはセリア系酸化
物であることを特徴とする請求項 4 ないし 10 のいずれかに記載の固体電解質型
燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ペロブスカイト型化合物からなる固体電解質層を含む固体電解質型
燃料電池(以下、S O F C)に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来の固体電解質型燃料電池（SOFC）の作動温度は、およそ1000℃と高温であるため、SOFCの運転の安定性や信頼性、耐高温材料の高コストなどの課題を抱えていた。このため、SOFCの低温作動化が重要な課題としてとりあげられ、低温作動化を実現するための材料開発、特に低温作動化の鍵となる固体電解質材料の開発が精力的に行われている。

【0003】

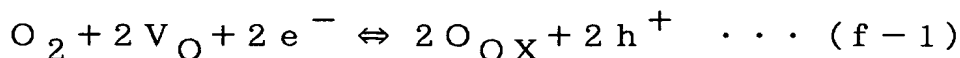
近年、報告された組成式 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-d}$ で表されるLaGa系ペロブスカイト型化合物固体電解質（T. Ishirara等；J. Am. Chem. Soc., 116, 3801-3803（1994）等）は、低温での酸素イオン伝導性に優れており、SOFCの低温作動化に有効な電解質材料として注目されている。そのLaGa系電解質を利用した技術として、特開平9-161824号公報では、LaGa系電解質に適した燃料極、空気極の材料を示し、低温でも優れた発電特性を示すSOFCとその製造方法を提案している。また、新しいLaGa系電解質材料として、組成式 $\text{La}_{2-x-y}\text{Ln}_x\text{A}_y\text{Ga}_{1-z}\text{B}_z\text{O}_{3-0.5(x+y+z)}$ （ここで、LnはY, Yb, Gd, Sm, Nd、AはSr, Ba, Ca、BはMg, Zn、X: 0.05~0.15、y: 0.05~0.15、z: 0.05~0.15）で表されるペロブスカイト型化合物も提案されている。

【0004】

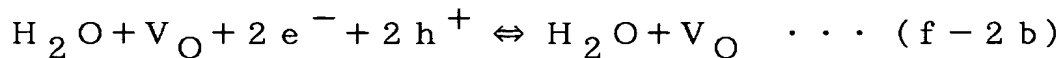
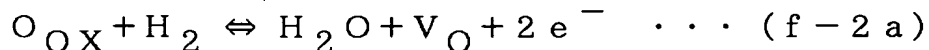
【発明が解決しようとする課題】

LaGa系ペロブスカイト型固体電解質は、SOFCの低温作動温度において、高い酸素イオン伝導を示すが、酸素イオン（ O^{2-} ）のみならず、ホール（ h^+ ）等も伝導する、いわゆる混合伝導性を示す。このため、酸素イオン輸率は、600℃で、約90%程度しかない。この場合、ペロブスカイト型固体電解質と各電極との間では、次のような反応が進行する。

《空気極／固体電解質間》



《燃料極／固体電解質間》



ここで、 V_{O} はペロブスカイト型固体電解質中の酸素空孔、 $\text{O}_{\text{O}X}$ は酸素空孔に酸素イオンが収まった状態、 e^- は電子、 h^+ はホールを意味する。これらの表示は、Kroger-Vinkの欠陥記号法による。

【0005】

式(f-1)に示すように、多孔性の空気極と固体電解質との間では、酸素(O_2)が供給されるとともに、燃料極で発生した電子(e^-)が外部回路を介して供給される。酸素は、固体電解質の酸素空孔(V_{O})に収まり、 $\text{O}_{\text{O}X}$ となり同時にホール(h^+)を発生する。また、 $\text{O}_{\text{O}X}$ は、酸素イオン(O^{2-})として、固体電解質中の酸素空孔 V_{O} を媒介として、固体電解質中を空気極側から燃料極側へ移動する。この酸素イオン(O^{2-})の移動に伴い、酸素空孔(V_{O})は、燃料極側から空気極側に移動する。また、固体電解質が混合伝導性を示す場合は、空気極側で発生したホール(h^+)も固体電解質を介して燃料極側に供給される。

【0006】

一方、多孔性の燃料極と固体電解質との間では、式(f-2a)に示すように、水素(H_2)が供給されるとともに、固体電解質を介して空気極側から酸素イオン(O^{2-})、即ち $\text{O}_{\text{O}X}$ が供給され、水(H_2O)とともに、酸素空孔(V_{O})と電子(e^-)を生成する。

【0007】

しかし、式(f-2b)に示すように、固体電解質が混合伝導性を示す場合は、空気極側で発生したホール(h^+)も固体電解質を介して燃料極側に移動するため、燃料極側で発生した電子(e^-)は、このホール(h^+)との間で対消滅を起こしてしまう。この結果、電子(e^-)を外部回路に取り出すことができず、SOFCの出力効率は低下する。

【0008】

さらに、混合導電性を有する固体電解質を用いた燃料電池では、発電に寄与する酸素イオン以外の伝導体が電極間を移動するため、本来の燃料電池の開放端電圧

(OCV) が低下し、その結果出力が低下する。

【0009】

例えば、酸素イオン輸率が t_{mo^-} の混合導電性を有する固体電解質を用いた燃料電池の開放端電圧 (OCV) E_{m0} は、酸素イオン輸率が 100% の燃料電池の OCV を E_0 とすると、

$$E_{m0} = t_{mo^-} \cdot E_0 \quad \dots (f-3)$$

と表される。混合導電性固体電解質の酸素イオン輸率は、 $t_{mo^-} < 100\%$ であるから、

$$E_{m0} < E_0 \text{ となる。}$$

【0010】

また、上記混合導電性を有する固体電解質を用いた燃料電池に負荷を接続し、負荷に電流密度 J の電流を供給した場合の燃料電池の端子間電圧 $E_m(J)$ は、固体電解質の単位面積あたりの酸素イオン伝導に対する抵抗を R_{mo^-} とすると、

$$E_m(J) = E_{m0} - J \cdot R_{mo^-} \quad \dots (f-4)$$

となる。ここで、固体電解質の伝導度を σ_m 、層の厚みを L_m とすると、固体電解質層の単位面積あたりの酸素イオン伝導に対する抵抗 R_{mo^-} は、

$$R_{mo^-} = L_m / t_{mo^-} \cdot \sigma_m$$

と表すことができ、式 (f-4) は、

$$E_m(J) = t_{mo^-} \cdot E_0 - J \cdot L_m / t_{mo^-} \cdot \sigma_m \quad \dots (f-5)$$

となる。この式 (f-5) から、燃料電池の出力は固体電解質の酸素イオン輸率 t_{mo^-} が大きいほど高いことがわかる。

【0011】

【発明の目的】

本発明は、上記した従来の課題を解決するためになされたものであって、低温作動するペロブスカイト型固体電解質を用いた SOFC において、固体電解質の混合伝導を防ぎ、酸素イオンの実効的な輸率を向上させ、もって SOFC の出力効率を改善することを目的としている。

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明の第1の固体電解質型燃料電池（S O F C）は、ペロブスカイト型化合物からなる第1固体電解質層と、第1固体電解質層の一方の面側に設けられた空気極と、第1固体電解質層の他方の面側に設けられた燃料極と、第1固体電解質層と空気極との間に介在する第2固体電解質層を有する固体電解質型燃料電池であって、当該固体電解質型燃料電池の作動条件下において、前記第2固体電解質層における電解質の伝導担体であるイオン、電子、ホールによる伝導のうちのホールによる伝導の割合が前記第1固体電解質よりも小さく、酸素イオンによる伝導の割合が大きい構成としたことを特徴としている。

【 0 0 1 3 】

本発明の第1の固体電解質型燃料電池（S O F C）における好適形態としては、第1固体電解質層の酸素イオン輸率を t_{po} 、全伝導度を σ_p 、層厚を L_p 、第2固体電解質層の酸素イオン輸率を t_{co} 、全伝導度を σ_c 、層厚を L_c とすると、 $L_p / (t_{po} \times \sigma_p) > L_c / (t_{co} \times \sigma_c)$ の関係を満たすことが望ましく、同じく好適形態として、第1固体電解質層の酸素イオン輸率を t_{po} 、第2固体電解質層の全伝導度を σ_c 、層厚を L_c 、酸素イオン輸率を t_{co} 、燃料電池への負荷電流密度を J 、燃料電池の理論起電力を E_0 とすると、 $(t_{co} - t_{po}) \cdot E_0 > J \cdot L_c / t_{co} \cdot \sigma_c$ の関係を満たすことが望ましい。

【 0 0 1 4 】

また、本発明の第2の固体電解質型燃料電池（S O F C）は、ペロブスカイト型化合物からなる第1固体電解質層と、第1固体電解質層の一方の面側に設けられた空気極と、第1固体電解質層の他方の面側に設けられた燃料極と、第1固体電解質層と燃料極との間に介在する第3固体電解質層を有する固体電解質型燃料電池であって、当該固体電解質型燃料電池の作動条件下において、前記第3固体電解質層における電解質の伝導担体であるイオン、電子、ホールによる伝導のうちの電子とプロトンによる伝導の割合が前記第1固体電解質よりも小さく、酸素イオンによる伝導の割合が大きい構成としたことを特徴としている。

【 0 0 1 5 】

そして、本発明の第2の固体電解質型燃料電池（S O F C）における好適形態としては、第1固体電解質層の酸素イオン輸率を t_{po} 、全伝導度を σ_p 、層厚を

L_p 、第3固体電解質層の酸素イオン輸率を t_{ao} 、全伝導度を σ_a 、層厚を L_a とすると、 $L_p / (t_{po} \times \sigma_p) > L_a / (t_{ao} \times \sigma_a)$ の関係を満たすことが望ましく、同じく好適形態として、第1固体電解質層の酸素イオン輸率を t_{po} 、第3固体電解質層の全伝導度を σ_a 、層厚を L_a 、酸素イオン輸率を t_{ao} 、燃料電池への負荷電流密度を J 、燃料電池の理論起電力を E_0 とすると、 $(t_{ao} - t_{po}) \cdot E_0 > J \cdot L_a / t_{ao} \cdot \sigma_a$ の関係を満たすことが望ましい。

【0016】

さらに、本発明の第3の固体電解質型燃料電池(SOFC)は、ペロブスカイト型化合物からなる第1固体電解質層と、第1固体電解質層の一方の面側に設けられた空気極と、第1固体電解質層の他方の面側に設けられた燃料極と、第1固体電解質層と空気極との間に介在する第2固体電解質層と、第1固体電解質層と燃料極との間に介在する第3固体電解質層を有する固体電解質型燃料電池であって、当該固体電解質型燃料電池の作動条件下において、前記第2固体電解質層における電解質の伝導担体であるイオン、電子、ホールによる伝導のうちのホールによる伝導の割合が前記第1固体電解質よりも小さく、酸素イオンによる伝導の割合が大きく、かつ前記第3固体電解質層における電解質の伝導担体であるイオン、電子、ホールによる伝導のうちの電子と水素イオンによる伝導の割合が前記第1固体電解質よりも小さく、酸素イオンによる伝導の割合が大きい構成としたことを特徴としている。

【0017】

そして、本発明の第3の固体電解質型燃料電池(SOFC)における好適形態としては、第1固体電解質層の酸素イオン輸率を t_{po} 、全伝導度を σ_p 、層厚を L_p 、第2固体電解質層の酸素イオン輸率を t_{co} 、全伝導度を σ_c 、層厚を L_c 、第3固体電解質層の酸素イオン輸率を t_{ao} 、全伝導度を σ_a 、層厚を L_a とすると、 $L_p / (t_{po} \times \sigma_p) > L_c / (t_{co} \times \sigma_c) + L_a / (t_{ao} \times \sigma_a)$ の関係を満たすことが望ましく、同じく好適形態として、第1固体電解質層の酸素イオン輸率を t_{po} 、第2固体電解質層の全伝導度を σ_c 、層厚を L_c 、酸素イオン輸率を t_{co} 、第3固体電解質層の全伝導度を σ_a 、層厚を L_a 、酸素イオン輸率を t_{ao} 、前記第2および第3固体電解質層の酸素イオン輸率 t_{co} および t_{ao} のうち値の小さ

い方を t_{cao} 、燃料電池への負荷電流密度を J 、燃料電池の理論起電力を E_0 とするとき、 $(t_{cao} - t_{po}) \cdot E_0 > J \cdot (L_c / t_{co} \cdot \sigma_c + L_a / t_{ao} \cdot \sigma_a)$ の関係を満たすことが望ましい。

【0018】

そしてまた、本発明の固体電解質型燃料電池における好適形態としては、第1固体電解質層が組成式： $La_{2-x-y}Ln_xA_yGa_{1-z}B_zO_{3-0.5(x+y+z)}$ （ここで、 $Ln: Y, Yb, Gd, Sm, Nd$ からなる元素から選ばれた1種以上、 $A: Sr, Ba, Ca$ からなる元素から選ばれた1種以上、 $B: Mg, Zn$ からなる元素から選ばれた1種もしくは2種、 $x: 0.05 \sim 0.15$ 、 $y: 0.05 \sim 0.15$ 、 $z: 0.05 \sim 0.25$ ）で示される $LaGa$ 系ペロブスカイト型化合物である構成とし、前記第2および第3固体電解質層が安定化ジルコニアまたはセリア系酸化物である構成とすることが望ましい。

【0019】

【発明の実施の形態】

（第1の実施形態）

本発明の第1の実施形態に係る SOFC は、空気極とペロブスカイト型固体電解質層との間に作動温度におけるホール伝導の割合（輸率）の小さい第2固体電解質層を設けた構造を有するものである。即ち、当該 SOFC においては、ペロブスカイト型固体電解質層と、ホール輸率が小さくしかも酸素イオン輸率が高い固体電解質層とが積層された積層固体電解質を用いたことを特徴とする。

【0020】

図1（a）に、本発明の第1の実施形態に係る SOFC の構造を示す。当該実施形態に係る SOFC は、図1（a）に示すように、第1固体電解質層であるペロブスカイト型固体電解質層2と、その一方の面側に形成された空気極3と、その他方の面側に形成された燃料極4とを有し、さらに、この第1固体電解質層2と空気極3との間に、ホール輸率が小さく酸素イオン輸率が高い第2固体電解質層5を備えている。

【0021】

ここで、第1固体電解質層2としては、 $LaGa$ 系ペロブスカイト型化合物、

特に、低温において高い酸素イオンの導電性を示す組成式 $\text{La}_{2-x-y}\text{Ln}_x\text{AyGa}_{1-z}\text{B}_z\text{O}_{3-0.5(x+y+z)}$ ($(\text{La}_{2-x-y}\text{Ln}_x\text{Ay})(\text{Ga}_{1-z}\text{B}_z)\text{O}_{3-0.5(x+y+z)}$) を使用することが好ましい。なお、ここで、 Ln はランタノイド系の元素である Yb , Gd , Sm , Nd 、又は Y 等から選ばれた 1 種以上の元素、 A は Sr , Ba , Ca 等から選ばれた 1 種以上の元素、 B は Mg , Zn 等から選ばれた 1 種もしくは 2 種の元素であることが好ましい。また、 x は 0.05 以上 0.15 以下、 y は 0.05 以上 0.15 以下、 z は 0.05 以上 0.25 以下とすることが好ましい。

【0022】

第 2 固体電解質層 5 としては、安定化ジルコニアやセリア系酸化物を用いることができる。例えば、ジルコニア (ZrO_2) にイットリア (Y_2O_3) を添加した YSZ 、ジルコニアにカルシア (CaO) を添加した CSZ を用いることができる。このほか、ジルコニアに Sm (サマリウム)、 Sc (スカンジウム) 等の酸化物を添加した安定化ジルコニアを用いることもできる。なお、ジルコニアに添加される酸化物は 2 種以上でもよい。また、セリア系酸化物としては、例えば $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{MO}_{1.5})_x$ で示される SDC を用いることもできる。なお、ここで、 M は、希土類元素又は Ca であり、 x は、0.1 以上 0.3 以下とすることが好ましい。

【0023】

SOFC の作動温度は、 SOFC の周辺材料としてメタル材料を利用できる温度、例えば約 600℃ 以下とすることが望ましい。

【0024】

この作動条件において、第 2 固体電解質層 5 は、第 1 固体電解質層 2 に比較し、ホール伝導の割合、即ちホール輸率の小さい材料であるので、空気極と固体電解質層間で発生するホール (h^+) の移動は第 2 固体電解質層 5 により抑制される。従って、図 1 (b) に示すように、積層固体電解質全体の混合伝導性は抑制され、酸素空孔 V_O を介する酸素イオン O^{2-} が主な伝導担体となる。即ち、電極間の酸素イオン以外の伝導担体による伝導を抑制し、第 1 と第 2 の固体電解質をあわせた積層固体電解質全体の実質的な酸素イオン輸率を向上させることがで

きる。この結果、式 (f - 2 b) で示すような、燃料極側で発生した電子 (e^-) とホール (h^+) との間での対消滅を防止し、この対消滅による S O F C の出力効率の低下を抑制することができる。

【 0 0 2 5 】

しかしながら、第 2 固体電解質層 5 の層厚が厚すぎると、積層固体電解質全体の酸素イオン伝導に対する抵抗が上がり、実質的な酸素イオン伝導量が低下する。酸素イオン伝導量の低下は、S O F C の出力効率を低下させる。従って、第 2 固体電解質層 5 の層厚は、少なくとも第 1 固体電解質層 2 と比較し、酸素イオン伝導に対する抵抗が小さいことが望まれる。第 1 固体電解質層 2 単体の単位面積あたりの酸素イオン伝導に対する抵抗を $R_p(o)$ 、第 2 固体電解質層 5 単体の単位面積あたりの酸素イオン伝導に対する抵抗を $R_c(o)$ とするとき、次式 (F 1 - 1) を満たすことが望ましい。

$$R_p(o) > R_c(o) \quad \cdots (F 1 - 1)$$

なお、 $R_p(o)$ 、 $R_c(o)$ はそれぞれ次式で表される。

$$R_p(o) = L_p / t_{po} \cdot \sigma_p$$

$$R_c(o) = L_c / t_{co} \cdot \sigma_c$$

ここで、 L_p : 第 1 固体電解質層の層厚

σ_p : 第 1 固体電解質層の全伝導度

t_{po} : 第 1 固体電解質層の酸素イオン輸率

L_c : 第 2 固体電解質層の層厚

σ_c : 第 2 の固体電解質層の全伝導度

t_{co} : 第 2 固体電解質層の酸素イオン輸率

従って、(F 1 - 1) は、次式 (F 1 - 2) に書き換えられる。

$$L_p / t_{co} \cdot \sigma_p > L_c / t_{co} \cdot \sigma_c \quad \cdots (F 1 - 2)$$

【 0 0 2 6 】

さらに、第 1 固体電解質層のみを用いた従来の S O F C に比較し、より確実に出力効率を上げるためには、第 1 固体電解質層 2 と空気極 3 との界面に第 2 固体電解質層 5 を挿入することによる電解質層の酸素イオン伝導に対する電圧降下の増加分が、混合導電性を抑えることによる開放端電圧降下分よりも小さくなるよ

うに、第2固体電解質層5の層厚を調整することが望ましい。

即ち、ここで、

$E_p(J)$: 負荷電流密度 J の際の第1固体電解質層のみの場合の電極間電圧

$E_c(J)$: 負荷電流密度 J の際の第2固体電解質層を挿入した場合の電極間電圧

E_0 : 燃料電池の理論上の開放端電圧

とすると、 $E_p(J)$ 、 $E_c(J)$ は、式 (f-5) より、それぞれ

$$E_p(J) = t_{po} \cdot E_0 - J \cdot L_p / t_{po} \cdot \sigma_p \quad \dots (F1-3)$$

$$E_c(J) = t_{co} \cdot E_0 -$$

$$J \cdot (L_p / t_{po} \cdot \sigma_p + L_c / t_{co} \cdot \sigma_c) \quad \dots (F1-4)$$

となり、 $E_c(J) > E_p(J)$ となるには、

$$t_{co} \cdot E_0 - t_{po} \cdot E_0 > J \cdot (L_p / t_{po} \cdot \sigma_p + L_c / t_{co} \cdot \sigma_c) - J \cdot L_p / t_{po} \cdot \sigma_p$$

つまり、 $(t_{co} - t_{po}) \cdot E_0 > J \cdot L_c / t_{co} \cdot \sigma_c$

$$L_c < t_{co} \cdot \sigma_c \cdot (t_{co} - t_{po}) \cdot E_0 / J \quad \dots (F1-5)$$

となる。

【0027】

式 (F1-5) より、挿入する第2固体電解質層5の層厚は、第1固体電解質層2の層厚に依存せず、負荷電流密度に依存している。この負荷電流密度 J の値については、作製する燃料電池によって異なるが、各燃料電池の出力が最大となるときの負荷電流密度 J_{max} と設定すれば、最大出力時においても第2固体電解質層5を挿入した効果が発揮できる。しかしながら、作製した燃料電池を最大出力条件以下で用いる場合は、式 (F1-5) における負荷電流密度 J は J_{max} 以下の値となり、挿入する第2固体電解質層5の層厚も応じた値とすれば、挿入する効果が発揮できる。

【0028】

例えば、SOFCを600℃において負荷電流密度 1 A/cm^2 で使用するとした場合に、第1固体電解質層2として、層厚 $5 \mu\text{m}$ の $\text{La}_{0.75}\text{Nd}_{0.15}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-d}$ を用い、第2固体電解質層5として

、Y S Zを用いるとするならば、6 0 0℃における第1固体電解質層2の全伝導度が約0. 0 1 8 S / c m、酸素イオン輸率が約9 1 %であり、第2固体電解質層5の全伝導度が約0. 0 0 3 S / c m、酸素イオン輸率が約1 0 0 %であるから、上述の式を考慮すると、第2固体電解質層5の層厚は、約2. 7 μ m以下にすることが好ましい。

【0 0 2 9】

次に、上述した第1の実施形態に係るS O F Cの製造方法について説明する。

L a G a系ペロブスカイト型固体電解質である第1固体電解質層2は、焼結法を用いて作製することができる。即ち、原料を溶媒とともにボールミルで混合粉碎し、乾燥した後、金型に入れてプレスし、約1 3 0 0℃～約1 5 0 0℃で焼成する。第2固体電解質層5であるY S Zは、R Fスパッタ、C V Dや印刷法等の種々の方法を用いて第1固体電解質層2の片面に形成するとよい。さらに、この第2固体電解質層5上面に、多孔質で、耐酸化性と導電性を有する空気極3をR Fスパッタ、印刷等の方法で形成する。また、第2固体電解質層5が形成されない第1固体電解質層2の他方の面上には、同様に多孔質で、耐還元性と導電性を有する燃料極4を形成する。空気極3および燃料極4としては、例えばP t / A g等の材料を用いることができる。

【0 0 3 0】

L a G a系ペロブスカイト型固体電解質である第1固体電解質層2は、焼結法に限らず、スパッタ、C V D、あるいは印刷法などの種々の方法を用いて作製することができる。作製順序については、ペロブスカイト型化合物固体電解質層2の層上に、第2固体電解質層5を形成してもよいし、空気極3上に第2固体電解質層を形成し、この上に、第1固体電解質（ペロブスカイト型化合物）層2を形成してもよい。

【0 0 3 1】

(第2の実施形態)

本発明における第2の実施形態に係るS O F Cは、燃料極と第1固体電解質層との間に、電子伝導の割合（輸率）およびプロトン（ H^+ ）伝導の割合（輸率）が小さく、酸素イオン輸率が高い第3固体電解質層を設ける。即ち、第2の実施

形態に係わる SOFC は、ペロブスカイト型固体電解質層と電子およびプロトンの輸率の小さく、酸素イオン輸率の高い固体電解質層が積層された積層固体電解質を用いたことに特徴を持つ。

【0032】

図 2 (a) に、本発明の第 2 の実施形態に係る SOFC を示す。同図に示すように、この第 2 の実施形態に係る SOFC は、第 1 固体電解質層 2 であるペロブスカイト型固体電解質層と、その一方の面側に形成された空気極 3 と、その他方の面側に形成された燃料極 4 とを有し、この第 1 固体電解質層 2 と燃料極 4 との間に、電子の輸率、およびプロトンの輸率が小さく、酸素イオン輸率の高い第 3 固体電解質層 6 を備える。

【0033】

ここで、第 1 固体電解質層 2 としては、上記した第 1 の実施形態に係わる SOFC と同じ LaGa 系ペロブスカイト型化合物を用いることができる。また、第 3 固体電解質層 6 としては、安定化ジルコニアやセリア系酸化物、例えば、ジルコニア (ZrO_2) にイットリア (Y_2O_3) を添加した YSZ や、ジルコニアにカルシア (CaO) を添加した CSZ を用いることができる。このほか、ジルコニアに Sm (サマリウム)、Sc (スカンジウム)、等の酸化物を添加した安定化ジルコニアを用いることもできる。なお、ジルコニアに添加される酸化物は 2 種以上であってもよい。また、セリア系酸化物としては、例えば (CeO_2)_{1-x}($MO_{1.5}$)_x で示される SDC を用いることもできる。なお、ここで、M は、希土類元素又は Ca であり、x は、0.1 以上 0.3 以下とすることが好ましい。

【0034】

SOFC の作動温度は、SOFC の周辺材料としてメタル材料を利用できるように、約 600℃ 以下とすることが望ましい。この作動条件において、第 3 固体電解質層 6 は、第 1 固体電解質層 2 に比較し、電子の輸率とプロトンの輸率が小さい材料を使用しているため、燃料極 4 と第 3 固体電解質層 6 の間で発生する電子 (e^-) の移動および燃料極 4 に供給される水素イオン (H^+) の伝導が、第 3 固体電解質層 6 により抑制される。従って、図 2 (b) に示すように、積層

固体電解質全体の混合伝導性を抑制し、酸素空孔 V_O を介して酸素イオン O^{2-} を主な伝導担体とすることができる。即ち、電極間の酸素イオン以外の伝導性を抑制し、第 1 と第 2 の固体電解質層をあわせた積層固体電解質全体の実質的な酸素イオン輸率を向上させることができる。この結果、(f-2b) 式の反応や電子・プロトンの伝導による電極間の分極抵抗の増加を防ぐことができる。

【0035】

ただし、第 3 固体電解質層 6 の層厚が厚すぎると、固体電解質全体の酸素イオン伝導に対する抵抗が上がり、実質的な酸素イオン伝導度が低下する。よって、第 3 固体電解質層 6 の層厚は、少なくとも第 1 固体電解質層 2 と比較し、酸素イオン伝導に対する抵抗が小さいことが望まれる。

【0036】

即ち、第 1 固体電解質層 2 単体の単位面積あたりの酸素イオン伝導に対する抵抗を $R_p(o)$ 、第 3 固体電解質層 6 単体の単位面積あたりの酸素イオン伝導に対する抵抗を $R_a(o)$ とすると、次式 (F2-1) を満たすことが望ましい。

$$R_p(o) > R_a(o) \cdots (F2-1)$$

なお、 $R_p(o)$ 、 $R_a(o)$ はそれぞれ次式で表される。

$$R_p(o) = L_p / t_{po} \cdot \sigma_p$$

$$R_a(o) = L_a / t_{ao} \cdot \sigma_a$$

ここで、 L_p : 第 1 固体電解質層の層厚

σ_p : 第 1 固体電解質層の全伝導度

t_{po} : 第 1 固体電解質層の酸素イオン輸率

L_a : 第 3 固体電解質層の層厚

σ_a : 第 3 の固体電解質層の全伝導度

t_{ao} : 第 3 固体電解質層の酸素イオン輸率

従って、(F2-1) は、次式 (F2-2) に書き換えられる。

$$L_p / t_{po} \cdot \sigma_p > L_a / t_{ao} \cdot \sigma_a \cdots (F2-2)$$

【0037】

さらに、第 1 固体電解質層のみを用いた従来の SOFC に比較し、より確実に出力効率を上げるためには、第 1 固体電解質層 2 と燃料極 4 との界面に第 3 固体

電解質層 6 を挿入することによる電解質層の酸素イオン伝導に対する電圧降下の増加分が、混合導電性を抑えることによる開放端電圧降下分よりも小さくなるように、第 3 固体電解質層 6 の層厚を調整することが望ましい。

即ち、ここで、

$E_p(J)$: 負荷電流密度 J の際の第 1 固体電解質層のみの場合の電極間電圧

$E_a(J)$: 負荷電流密度 J の際の第 3 固体電解質層を挿入した場合の電極間電圧

E_0 : 燃料電池の理論上の開放端電圧

とすると、 $E_p(J)$ 、 $E_a(J)$ は、式 (f-5) より、それぞれ

$$E_p(J) = t_{po} \cdot E_0 - J \cdot L_p / t_{po} \cdot \sigma_p \quad \dots (F2-3)$$

$$E_a(J) = t_{ao} \cdot E_0 -$$

$$J \cdot (L_p / t_{po} \cdot \sigma_p + L_a / t_{ao} \cdot \sigma_a) \quad \dots (F2-4)$$

となり、 $E_a(J) > E_p(J)$ となるには、

$$t_{ao} \cdot E_0 - t_{po} \cdot E_0 > J \cdot (L_p / t_{po} \cdot \sigma_p + L_a / t_{ao} \cdot \sigma_a) \\ - J \cdot L_p / t_{po} \cdot \sigma_p$$

つまり、 $(t_{ao} - t_{po}) \cdot E_0 > J \cdot L_a / t_{ao} \cdot \sigma_a$

$$L_a < t_{ao} \cdot \sigma_a \cdot (t_{ao} - t_{po}) \cdot E_0 / J \quad \dots (F2-5)$$

となる。

【0038】

式 (F2-5) より、挿入する第 3 固体電解質層 6 の層厚は、第 1 固体電解質層 2 の層厚に依存せず、負荷電流密度に依存している。この負荷電流密度 J の値については、作製する燃料電池によって異なるが、各燃料電池の出力が最大となるときに負荷電流密度 J_{max} と設定すれば、最大出力時においても第 3 固体電解質層 6 を挿入した効果が発揮できる。しかしながら、作製した燃料電池を最大出力条件以下で用いる場合は、式 (F2-5) における負荷電流密度 J は J_{max} 以下の値となり、挿入する第 3 固体電解質層 6 の層厚も応じた値とすれば、挿入する効果が発揮できる。

【0039】

なお、上述する第 2 の実施の形態に係る SOFC は、第 1 の実施形態に係る S

〇 F C と同様な方法で作製することができる。即ち、L a G a 系ペロブスカイト型固体電解質である第 1 固体電解質層 2 は、一般に使用される焼結法を用いて作製することができるが、焼結法に限らず、スパッタ、C V D、あるいは印刷法などの種々の方法を用いて作製することもできる。また、Y S Z 等の第 3 固体電解質層 6 も、R F スパッタ、C V D や印刷法等の種々の方法を用いて作製できる。作製順序については、ペロブスカイト型化合物固体電解質層 2 の層上に、第 3 固体電解質層 6 を形成してもよいし、燃料極 4 上に第 3 固体電解質層 6 の層を形成し、この上に、第 1 固体電解質（ペロブスカイト型化合物）層 2 を形成してもよい。

【 0 0 4 0 】

（第 3 の実施形態）

本発明の第 3 の実施形態に係る S O F C は、空気極と固体電解質との間にホール伝導の割合（輪率）の小さく、酸素イオン伝導の割合の高い第 2 固体電解質層を設け、燃料極と第 1 固体電解質層との間に電子伝導の割合（輪率）およびプロトン伝導の割合（輪率）の小さく、酸素イオン伝導の割合の大きい第 3 固体電解質層を設けた構造を有する。即ち、第 3 の実施形態に係わる S O F C は、ホールの輪率が小さい第 2 固体電解質層、ペロブスカイト型の第 1 固体電解質層、及び電子およびプロトンの輪率が小さく、酸素イオン輪率が高い第 3 固体電解質層を積層した積層固体電解質を用いたことを特徴とする。

【 0 0 4 1 】

図 3（a）に、本発明の第 3 の実施形態に係る S O F C を示す。同図に示すように、第 3 の実施形態に係る S O F C は、第 1 固体電解質層 2 であるペロブスカイト型固体電解質層と、その片側に形成された空気極 3 と、その他方に形成された燃料極 4 とを有し、第 1 固体電解質層 2 と空気極 3 との間にホールの輪率が小さく、酸素イオン輪率が高い第 2 固体電解質層 5 を備え、第 1 固体電解質層 2 と燃料極 4 との間に、電子の輪率、およびプロトン（ H^+ ）の輪率が小さく、酸素イオン輪率の高い第 3 固体電解質層 6 を備える。

【 0 0 4 2 】

なお、第 1 固体電解質層 2、第 2 固体電解質層 5 および第 3 固体電解質層 6 の

それぞれの材料は、第1および第2の実施形態それぞれで説明したものと同一材料を使用することができる。第2固体電解質層5と第3固体電解質層6とを同一材料にしてもよいし、それぞれ異なる材料としてもよい。

【0043】

S O F C の作動温度は、S O F C の周辺材料としてメタル材料を利用できるように、約 6 0 0 ° C 以下とすることが望ましい。この作動温度において、図 3 (b) に示すように、第2固体電解質層5の存在により、空気極3と固体電解質で発生するホール (h^+) の移動が第2固体電解質により抑制されるとともに、第3固体電解質層6の存在により、電子およびプロトン (H^+) の移動が抑制されるため、積層固体電解質全体の混合伝導性をより効果的に防ぐことができる。即ち、積層固体電解質全体の酸素イオンの輸率を向上できる。

【0044】

しかし、第1の実施形態および第2の実施形態において、すでに説明したように、第2固体電解質層5の層厚および第3固体電解質層6の層厚が厚すぎると、積層固体電解質全体の酸素イオン伝導に対する抵抗が上がり、実質的な酸素イオン伝導量が低下する。より高い出力効率を得るためには、積層固体電解質全体の酸素イオン輸率を高めるとともに酸素イオン伝導量を増やすことが望ましい。

【0045】

よって、少なくとも第1固体電解質層2単体の酸素イオン伝導に対する抵抗より、第1～第3固体電解質層からなる積層固体電解質全体の酸素イオン伝導に対する抵抗が小さいことが望まれる。

【0046】 即ち、第1固体電解質層2単体の単位面積あたりの酸素イオン伝導に対する抵抗を $R_p(o)$ 、第2固体電解質層5単体の単位面積あたりの酸素イオン伝導に対する抵抗を $R_c(o)$ とすると、第3固体電解質層6単体の単位面積あたりの酸素イオン伝導に対する抵抗を $R_a(o)$ とすると、次式 (F 3 - 1) を満たすことが望ましい。

$$R_p(o) > R_c(o) + R_a(o) \cdots (F3-1)$$

なお、 $R_p(o)$ 、 $R_c(o)$ 、 $R_a(o)$ はそれぞれ次式で表される。

$$R_p(o) = L_p / t_{po} \cdot \sigma_p$$

$$R_c(o) = L_c / t_{co} \cdot \sigma_c$$

$$R_a(o) = L_c / t_{co} \cdot \sigma_c$$

ここで、 L_p ：第1固体電解質層の層厚

σ_p ：第1固体電解質層の全伝導度

t_{po} ：第1固体電解質層の酸素イオン輸率

L_c ：第2固体電解質層の層厚

σ_c ：第2の固体電解質層の全伝導度

t_{co} ：第2固体電解質層の酸素イオン輸率

L_a ：第3固体電解質層の層厚

σ_a ：第3の固体電解質層の全伝導度

t_{ao} ：第3固体電解質層の酸素イオン輸率

従って、(F3-1)は、次式(F3-2)に書き換えられる。

$$L_p / t_{po} \cdot \sigma_p > L_c / t_{co} \cdot \sigma_c + L_a / t_{ao} \cdot \sigma_a \cdots (F3-2)$$

【0047】

さらに、第1固体電解質層のみを用いた従来のSOFCに比較し、より確実に出力効率を上げるためには、第1固体電解質層2と空気極3との界面に第2固体電解質層5を挿入し、第1固体電解質層2と燃料極4の界面に第3固体電解質層6を挿入しすることによる電解質層の酸素イオン伝導に対する電圧降下の増加分が、混合導電性を抑えることによる開放端電圧降下分よりも小さくなるように、第2固体電解質層5および第3固体電解質層6の層厚を調整することが望ましい。

即ち、ここで、

$E_p(J)$ ：負荷電流密度Jの際の第1固体電解質層のみの場合の電極間電圧

$E_{c+a}(J)$ ：負荷電流密度Jの際の第2，第3固体電解質層を挿入した場合の電極間電圧

E_0 ：燃料電池の理論上の開放端電圧

とすると、 $E_p(J)$ ， $E_{c+a}(J)$ は、式(f-5)より、それぞれ

$$E_p(J) = t_{po} \cdot E_0 - J \cdot L_p / t_{po} \cdot \sigma_p \cdots (F3-3)$$

$$E_{c+a}(J) = t_{cao} \cdot E_0 - J \cdot (L_p / t_{po} \cdot \sigma_p +$$

$$L_c / t_{co} \cdot \sigma_c + L_a / t_{ao} \cdot \sigma_a) \cdots (F3-4)$$

となる。ここで、 t_{cao} は t_{co} と t_{ao} のうち、小さい方の酸素イオン輸率である。

したがって、 $E_{c+a}(J) > E_p(J)$ となるには、

$$t_{cao} \cdot E_0 - t_{po} \cdot E_0 >$$

$$J \cdot (L_p / t_{po} \cdot \sigma_p + L_c / t_{co} \cdot \sigma_c + L_a / t_{ao} \cdot \sigma_a)$$

$$- J \cdot L_p / t_{po} \cdot \sigma_p$$

つまり、

$$(t_{cao} - t_{po}) \cdot E_0 >$$

$$J \cdot (L_c / t_{co} \cdot \sigma_c + L_a / t_{ao} \cdot \sigma_a) \cdots (F3-5)$$

となる。

【0048】

式(F3-5)より、挿入する第2固体電解質層5、第3固体電解質層6の層厚は、第1固体電解質層2の層厚に依存せず、負荷電流密度に依存している。この負荷電流密度Jの値については、作製する燃料電池によって異なるが、燃料電池の出力が最大となるときの負荷電流密度 J_{max} と設定すれば、最大出力時においても第2および第3固体電解質層を挿入した効果が発揮できる。しかしながら、作製した燃料電池を最大出力条件以下で用いる場合は、式(F3-5)における負荷電流密度Jは J_{max} 以下の値となり、挿入する第3固体電解質層6の層厚も応じた値とすれば、挿入する効果が発揮できる。

【0049】

なお、上述する第3の実施の形態に係るSOFCは、第1および第2の実施形態に係るSOFCと同様な方法で作製することができる。即ち、LaGa系ペロブスカイト型固体電解質である第1固体電解質層2は、一般に使用される焼結法を用いて作製することができるが、焼結法に限らず、スパッタ、CVD、あるいは印刷法などの種々の方法を用いて作製することができる。また、YSZ等の第2固体電解質層5および第3固体電解質層6も、RFスパッタ、CVDや印刷法等の種々の方法を用いて作製できる。作製順序は、ペロブスカイト型の第1固体電解質層2を先に形成し、その一方の面に第2固体電解質層および他方の面上に、

第 3 固体電解質層 6 を形成してもよい。あるいは、空気極 2 を先に形成し、空気極 2 上に第 2 固体電解質層 2、第 1 固体電解質（ペロブスカイト型固体電解質）層 2、第 3 固体電解質層 6 の順に積層してもよい。あるいは、燃料極上に第 3 固体電解質層 6、第 1 固体電解質層 2、第 2 固体電解質層 5 の順に積層してもよい。

【 0 0 5 0 】

【発明の効果】

本発明の第 1 の実施形態に係わる固体電解質型燃料電池（S O F C）は、ペロブスカイト型の第 1 固体電解質層と空気極との間に、該固体電解質型燃料電池の作動条件下において、電解質の伝導担体であるイオン、電子、ホールからなる伝導のうち、ホールによる伝導の割合、即ちホール輸率が、上記第 1 固体電解質層より小さく、酸素イオンによる伝導の割合、即ち酸素イオン輸率が高い第 2 固体電解質層を介在させた構成としたことを特徴とし、本発明の第 2 の実施形態に係わる固体電解質型燃料電池（S O F C）は、ペロブスカイト型の第 1 固体電解質層と燃料極との間に、該固体電解質型燃料電池の作動条件下において、電解質の伝導担体であるイオン、電子、ホールからなる伝導のうち、電子と水素イオン等のプロトンによる伝導の割合、即ち水素イオンとプロトンの輸率が上記第 1 固体電解質層より小さく、酸素イオン輸率が高い第 3 固体電解質層を介在させた構成とし、さらに本発明の第 3 の実施形態に係わる固体電解質型燃料電池（S O F C）は、ペロブスカイト型の第 1 固体電解質層と空気極との間に、該固体電解質型燃料電池の作動条件下において、電解質の伝導担体である酸素イオン、電子、ホール、水素イオンからなる伝導のうち、ホールによる伝導の割合（ホールの輸率）が、上記第 1 固体電解質層より小さく、酸素イオン輸率が高い第 2 固体電解質層を介在させると共に、第 1 固体電解質と燃料極との間に、該固体電解質型燃料電池の作動条件下において、電解質の伝導担体であるイオン、電子、ホールからなる伝導のうち、電子と水素イオン等のプロトンによる伝導の割合（電子と水素イオンの輸率）が、第 1 固体電解質層より小さく、酸素イオン輸率が高い第 3 固体電解質層を介在させた構成としたことを特徴とするものであるから、ペロブスカイト型の第 1 固体電解質層が混合伝導性を示す場合でも、各電極と第 1 固体電

解質層との間に介在させた、ホール伝導性、電子伝導性、あるいはプロトン伝導性が小さく、酸素イオン輸率が高い第2および第3の固体電解質層の一方あるいはその両方によって、固体電解質全体の混合伝導性を抑制し、実質的な酸素イオン輸率を向上させることができると共に、空気極側で発生したホールと燃料極側で発生した電子とが対消滅を起す反応や、電子・プロトンの伝導による電極間の分極抵抗の増加を防ぐことができ、S O F C の出力効率を大幅に改善することができるという極めて優れた効果がもたらされる。

【 0 0 5 1 】

【実施例】

(実施例 1 a)

図 1 (a) に示したような第1の実施形態に係わる S O F C 1 を作製した。即ち、ペロブスカイト型第1固体電解質層2と空気極3の間に、イットリア安定化ジルコニア (Y S Z) よりなる第2固体電解質層5を備えた S O F C 1 を作製した。

【 0 0 5 2 】

まず、焼結法を用いて、直径約 1 5 m m ϕ 、厚み約 1 m m のペロブスカイト型固体電解質 ($\text{La}_{0.75}\text{Nd}_{0.15}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-d}$) からなる第1固体電解質層2を作製した。次に、この第1固体電解質層2の片側表面に、R F スパッタ法を用いて第2固体電解質層5として Y S Z 層を形成した。この Y S Z 層の層厚は、第1の実施形態における式 (F 1 - 6) の条件を満たす層厚とした。

【 0 0 5 3 】

この第2固体電解質 Y S Z 層5の表面、および Y S Z 層が形成されていないペロブスカイト型固体電解質2の表面上にそれぞれ P t / A g 電極からなる空気極3と燃料極4を形成した。

【 0 0 5 4 】

そして、この積層固体電解質全体の酸素イオン伝導度 σ [S / c m] および酸素イオン輸率 T O i [%] の測定を行なった。酸素イオン伝導度は、大気中 6 0 0 $^{\circ}\text{C}$ において空気極3と燃料極4間の抵抗率を測定し、その逆数を酸素イオン伝

導度とした。積層固体電解質中の電気伝導は、大気中 6 0 0 °C において 1 0 0 % の酸素イオン伝導と仮定した。また、酸素イオン輸率は、燃料極 4 および空気極 3 の側に Ar ガスを流しながら 6 0 0 °C まで昇温し、Ar ガスを止めた後、燃料極 4 側に加湿水素を、空気極 3 側に空気を流し、3 0 分放置後の両電極間の自然電位を測定した。その値の理論自然電位に対する百分率を酸素イオン輸率とした。

【 0 0 5 5 】

測定の結果、ペロブスカイト型の第 1 固体電解質層 2 と空気極 3 との間に、酸素イオン輸率が 9 9 % 以上の Y S Z 層からなる第 2 固体電解質層 5 を介在させることで、電解質層全体の酸素イオン伝導度はわずかに低下したが、ホールによる伝導を抑制できたことで、酸素イオン輸率が改善された。この測定結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 6 】

(実施例 1 b)

ペロブスカイト型の第 1 固体電解質層 2 として、 $\text{La}_{0.8}\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-d}$ を作製した。これ以外の条件は、上記実施例 1 a と同じ条件のもとで、SOFC 1 を作製し第 2 固体電解質層 5 た。積層固体電解質全体の酸素イオン伝導度はわずかに低下したが、ホールによる伝導を抑制できたことで、酸素イオン輸率が改善された。この測定結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 7 】

(実施例 2 a)

図 1 (a) に示した第 I の実施形態に係わる SOFC を作製した。当該実施例 2 a の SOFC 1 は、ペロブスカイト型第 1 固体電解質層 2 と空気極 3 との間に、 Sm_2O_3 添加の酸化セリア (SDC) よりなる第 2 固体電解質層 5 を介在させたものである。ペロブスカイト型固体電解質層 2 ($\text{La}_{0.75}\text{Nd}_{0.15}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-d}$) を焼結法により作製し、該ペロブスカイト型化合物からなる第 1 固体電解質層の片面に、スクリーン印刷法を用いて SDC の第 2 固体電解質層 5 を形成した。このとき、SDC 層 5 の層厚は、第 1 の実施形態における式 (F 1 - 6) の条件を満たす層厚とした。

【0058】

SDC (第2固体電解質層5) 表面とペロブスカイト型固体電解質層2の表面上にPt/Ag電極を形成したのち、積層固体電解質全体の酸素イオン伝導度 σ [S/cm] および酸素イオン輸率TOi [%] の測定を行なった。測定方法は、実施例1と同じ測定方法を用いた。測定の結果、第1固体電解質層2と空気極3との間に介在させた、ホール伝導性の小さいSDC層5により、積層固体電解質全体の酸素イオン伝導度はわずかに低下したが、ホールによる伝導を抑制できた。このため、酸素イオン輸率が改善された。この測定結果を表1に示す。

【0059】

(実施例2b)

ペロブスカイト型第1固体電解質層2として、 $\text{La}_{0.8}\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-d}$ を作製した。これ以外の条件は、上記実施例2aと同じ条件で、SOFC1を作製した。積層固体電解質全体の酸素イオン伝導度はわずかに低下したが、ホールによる伝導を抑制できたことで、酸素イオン輸率が改善された。この測定結果を表1に示す。

【0060】

(実施例3a)

図2(a)に示した第2の実施形態に係わるSOFCを作製した。当該実施例3aのSOFC1は、ペロブスカイト型第1固体電解質層2と燃料極4との間に、YSZよりなる第3固体電解質層6を介在させたものである。

【0061】

ペロブスカイト型固体電解質($\text{La}_{0.75}\text{Nd}_{0.15}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-d}$) を焼結法により作製し、該ペロブスカイト型化合物固体電解質層2の片面に、RFスパッタを用いてYSZ層6を形成した。なお、このYSZ層6の層厚は、第2の実施形態における式(F2-6)の条件を満たす層厚とした。

【0062】

YSZ表面とペロブスカイト型固体電解質表面とにPt/Ag電極を形成し、積層固体電解質全体の酸素イオン伝導度 σ [S/cm] および酸素イオン輸率T

O i [%] の測定を行なった。酸素イオン伝導度および酸素イオン輸率の測定方法は、実施例 1 a と同じ測定方法を用いた。

【0 0 6 3】

測定の結果、第 1 固体電解質層 2 と燃料極 4 との間に、酸素イオン輸率が 9 9 % 以上の Y S Z 層 6 を介在させることによって、積層固体電解質全体の酸素イオン伝導度はわずかに低下したが、電子およびプロトンによる伝導を抑制できたことで、酸素イオン輸率が改善された。このときの測定結果を表 1 に示す。

【0 0 6 4】

(実施例 3 b)

ペロブスカイト型第 1 固体電解質層 2 として、 $\text{La}_{0.8}\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-d}$ を作製した。これ以外の条件は、上記実施例 3 a と同じ条件により S O F C 1 を作製した。積層固体電解質全体の酸素イオン伝導度はわずかに低下したが、ホールによる伝導を抑制できたことで、酸素イオン輸率が改善された。この測定結果を表 1 に示す。

【0 0 6 5】

(実施例 4 a)

図 3 (a) に示した第 3 の実施形態に係わる S O F C を作製した。当該実施例 4 a の S O F C 1 は、ペロブスカイト型化合物である第 1 固体電解質層 2 と空気極 3 との間に第 2 固体電解質層である Y S Z 層 5 を介在させ、第 1 固体電解質層 2 と燃料極 4 との間に第 3 固体電解質層である Y S Z 層 6 を介在させてなるものである。

【0 0 6 6】

ペロブスカイト型化合物である第 1 固体電解質層 2 ($\text{La}_{0.75}\text{Nd}_{0.15}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-d}$) を焼結法により作製した。このペロブスカイト型の第 1 固体電解質層 2 の両面に、スクリーン印刷法を用いて Y S Z 層 5, 6 を形成して、第 2 および第 3 固体電解質層とした。Y S Z 層 5, 6 の膜厚は、第 3 の実施形態の式 (F 3 - 7) を満たすよう調整した。

【0 0 6 7】

両 Y S Z 層 5, 6 の表面に P t / A g 電極 3, 4 を形成し、酸素イオン伝導度

σ [S/cm] および酸素イオン輸率 $T O i$ [%] の測定を行なった。このときの酸素イオン伝導度および酸素イオン輸率の測定方法は、実施例 1 a と同じ方法を用いた。

【 0 0 6 8 】

測定の結果、第 1 固体電解質層 2 と空気極 3 の間、および第 1 固体電解質層 2 と燃料極 4 との間に、酸素イオン輸率が 9 9 % 以上の Y S Z 層 5, 6 をそれぞれ介在させることで、積層固体電解質全体の酸素イオン伝導度はわずかに低下したが、ホール、電子、およびプロトンによる伝導を抑制できたことにより、酸素イオン輸率が改善された。このときの測定結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 9 】

(実施例 4 b)

ペロブスカイト型第 1 固体電解質層 2 として、 $L a_{0.8} S m_{0.1} B a_{0.1} G a_{0.8} M g_{0.2} O_{3-d}$ を作製した。これ以外の条件は、実施例 4 a と同じ条件のもとに S O F C 1 を作製した。積層固体電解質全体の酸素イオン伝導度はわずかに低下したが、ホール、電子、およびプロトンによる伝導を抑制できたことで、酸素イオン輸率が改善された。この測定結果を表 1 に示す。

【 0 0 7 0 】

(実施例 5 a)

図 3 (a) に示した第 3 の実施形態に係わる S O F C を作製した。当該実施例 5 a における S O F C 1 は、ペロブスカイト型化合物である第 1 固体電解質層 2 と空気極 3 との間に第 2 固体電解質層である S D C 層 5 を介在させ、第 1 固体電解質層 2 と燃料極 4 との間に第 3 固体電解質層である Y S Z 層 6 を介在させた。

【 0 0 7 1 】

まず、ペロブスカイト型の第 1 固体電解質層 2 ($L a_{0.75} N d_{0.15} S r_{0.1} G a_{0.8} M g_{0.2} O_{3-d}$) を焼結法により作製し、この第 1 固体電解質層 2 の一方の面に、スクリーン印刷法を用いて S D C 層 5 を形成した。また、該ペロブスカイト型化合物固体電解質層 2 のもう一方の面に、R F スパッタを用いて Y S Z 層 6 を形成した。このとき、S D C 層 5、Y S Z 層 6 の層厚は、第 3 の実施形態の式 (F 3 - 7) を満たすよう調整した。S D C 面、Y S Z 面に

それぞれ Pt / Ag 電極 3, 4 を形成した。

【0072】

積層固体電解質全体の酸素イオン伝導度 σ [S / cm] および酸素イオン輸率 $T O i$ [%] の測定を行なった。このときの酸素イオン伝導度および酸素イオン輸率の測定方法は、実施例 1 a と同じ測定方法を用いた。

【0073】

測定の結果、第 1 固体電解質層 2 と空気極 4 との間に、ホール伝導性の小さい SDC よりなる第 2 固体電解質層 5 を介在させ、第 1 固体電解質層 2 と燃料極 4 との間に、酸素イオン輸率が 99 % 以上の YSZ よりなる第 3 固体電解質層 6 を介在させることで、積層固体電解質全体の酸素イオン伝導度はわずかに低下したが、ホール、電子、およびプロトンによる伝導を抑制できたことにより酸素イオン輸率が改善された。この測定結果を表 1 に示す。

【0074】

(実施例 5 b)

ペロブスカイト型固体電解質として、 $La_{0.8}Sm_{0.1}Ba_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-d}$ を作製した。これ以外の条件は、実施例 5 a と同じ条件で、SOFC1 を作製した。電解質層全体の酸素イオン伝導度はわずかに低下したが、ホール、電子、およびプロトンによる伝導を抑制できたことで、酸素イオン輸率が改善された。この測定結果を表 1 に示す。

【0075】

(比較例 a および b)

従来の SOFC と同様に、ペロブスカイト型化合物固体電解質層のみを固体電解質として用いた SOFC を作製した。即ち、上記 2 種類のペロブスカイト型固体電解質を使用し、当該固体電解質層と、空気極および燃料極との間のいずれにも、別の固体電解質を介在させることなく SOFC を作製した。この場合のペロブスカイト型化合物固体電解質層の酸素イオン伝導度および酸素イオン輸率の測定を同様に行った。このときの測定結果を表 1 に示す。

【0076】

【表 1】

区 分	固 体 電 解 質 構 造 (第2SE/第1SE/第3SE)	イオン伝導度 σ [S/cm]	イオン輸率 TOi [%]
実施例	1 a	0. 017	94
	1 b	0. 017	94
	2 a	0. 018	94
	2 b	0. 018	94
	3 a	0. 017	96
	3 b	0. 017	96
	4 a	0. 016	99
	4 b	0. 016	99
	5 a	0. 017	99
	5 b	0. 017	99
比較例	a	0. 018	91
	b	0. 018	91

【0077】

表 1 の結果から明らかなように、ペロブスカイト型固体電解質を用いた本発明

に係わる S O F C においては、低温での作動条件において高い酸素イオンの輸率を有することから、その出力効率を改善することができる。また、第 1 固体電解質層 2、第 2 固体電解質層 5 および第 3 固体電解質層 6 の層厚を調整することにより、固体電解質の抵抗の増大を抑制し、S O F C の出力効率をさらに改善できることが確認された。

【 0 0 7 8 】

以上、本発明の実施例について説明したが、本発明はこのような実施例のみに限定されないことは言うまでもない。例えば、固体電解質層の形状は、板状に限られず、円筒でもよい。また、板状の場合には、その断面形状は円でも、矩形でもよい。さらに、第 1 ～ 第 3 の各固体電解質層は、それぞれ単層に限らず、複数層で構成されていてもよい。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

- (a) 本発明の第 1 の実施形態に係る S O F C の構造を示す断面図である。
- (b) 図 1 (a) に示した S O F C における固体電解質内の伝導担体の移動および抵抗の存在を示す概念図である。

【図 2】

- (a) 本発明の第 2 の実施形態に係る S O F C の構造を示す断面図である。
- (b) 図 2 (a) に示した S O F C における固体電解質内の伝導担体の移動および抵抗の存在を示す概念図である。

【図 3】

- (a) 本発明の第 3 の実施形態に係る S O F C の構造を示す断面図である。
- (b) 図 3 (a) に示した S O F C における固体電解質内の伝導担体の移動および抵抗の存在を示す概念図である。

【符号の説明】

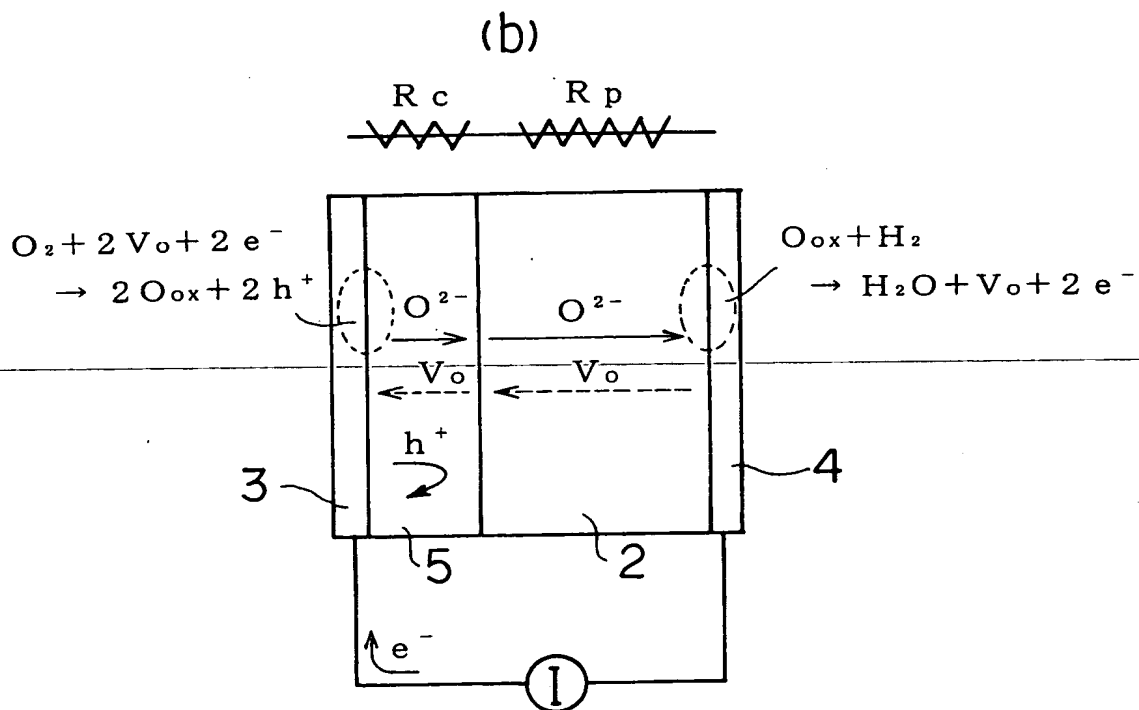
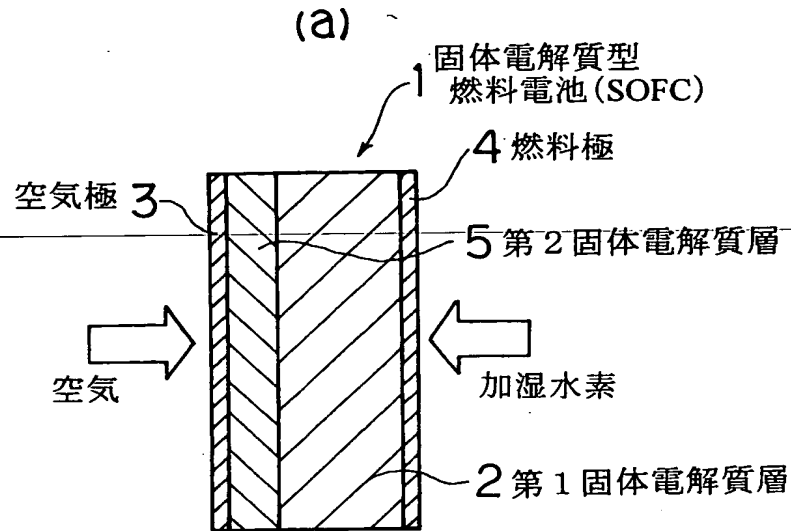
- 1 固体電解質型燃料電池 (S O F C)
- 2 第 1 固体電解質層
- 3 空気極
- 4 燃料極

5 第 2 固体電解質層

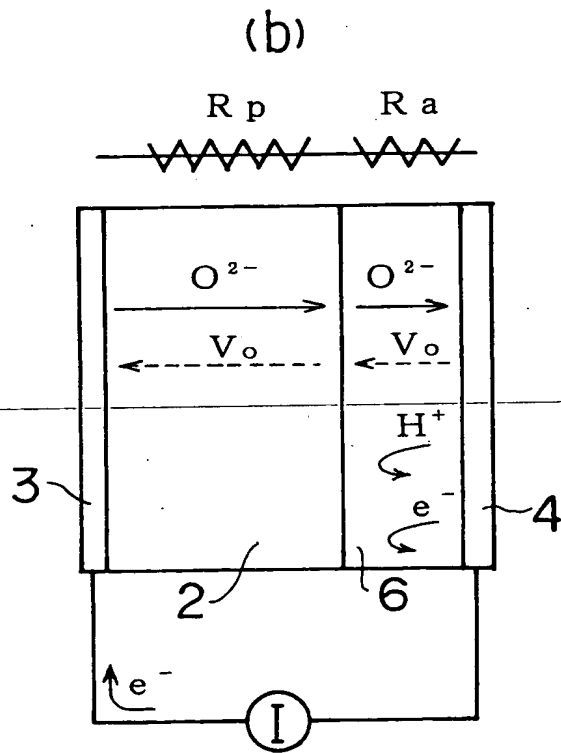
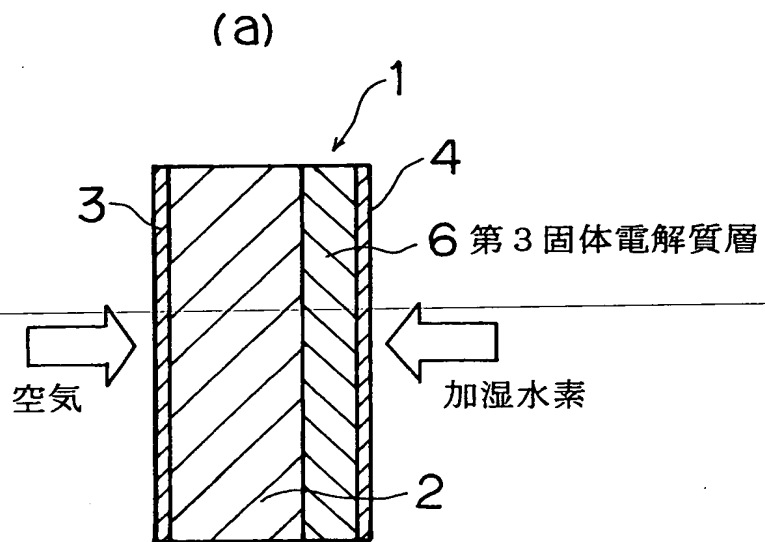
6 第 3 固体電解質層

【書類名】 図面

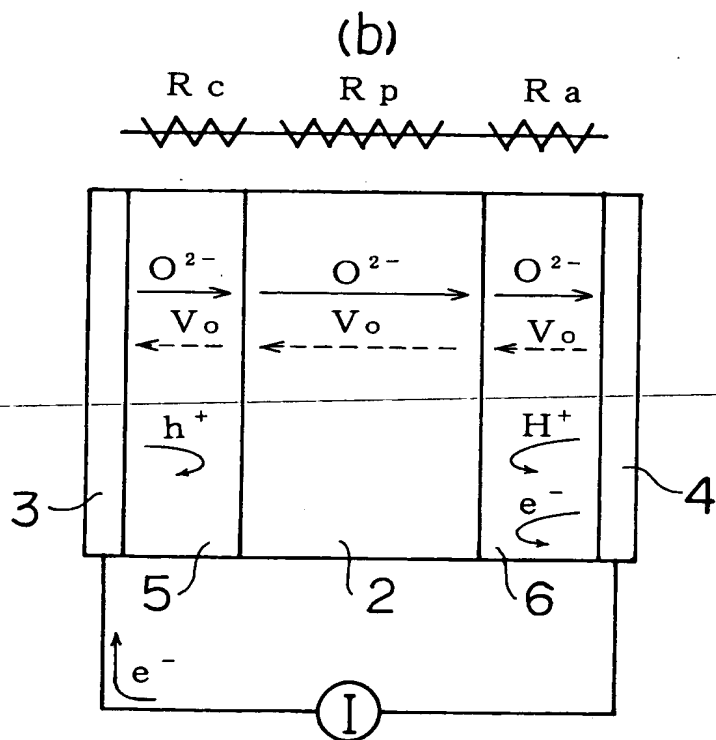
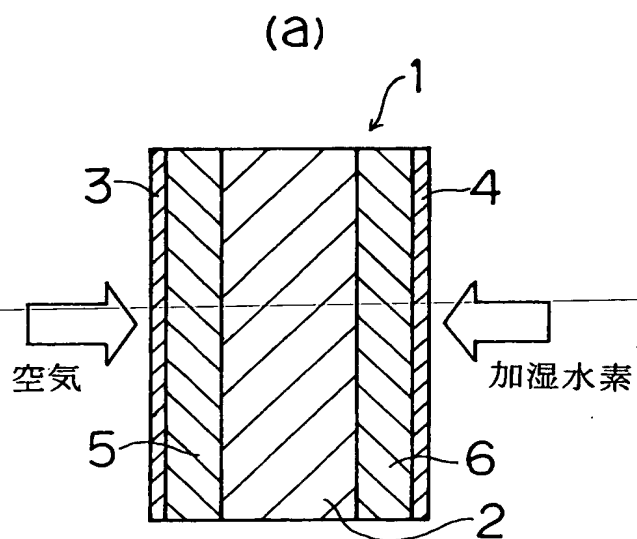
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 低温作動するペロブスカイト型固体電解質を用いた固体電解質型燃料電池（S O F C）において、固体電解質の混合伝導を防ぎ、酸素イオンの実効的な輸率を向上させ、もって出力効率を改善することのできる S O F C のを提供する。

【解決手段】 ペロブスカイト型化合物からなる第 1 固体電解質層 2 を空気極 3 と燃料極 4 の間に挟持してなる固体電解質型燃料電池（S O F C）において、ホール輸率が第 1 固体電解質層より小さい第 2 固体電解質層 5 を第 1 固体電解質層 2 と空気極 3 の間に、あるいは電子と水素イオンによる伝導の割合が第 1 固体電解質層より小さい第 3 固体電解質層 6 を第 1 固体電解質層 2 と燃料極 4 の間に介在させる。さらには、これら第 2 および第 3 固体電解質層 4, 5 を第 1 固体電解質層 2 と空気極 3 および燃料極 4 の間にそれぞれ介在させる。

【選択図】 図 3

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2001-184558
受付番号	50100882891
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成 13 年 6 月 26 日

< 認定情報・付加情報 >

【特許出願人】

【識別番号】	000003997
【住所又は居所】	神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地
【氏名又は名称】	日産自動車株式会社

【代理人】

申請人	
【識別番号】	100102141
【住所又は居所】	東京都文京区本郷 1-30-17 M・Rビル 3 階 的場国際特許事務所
【氏名又は名称】	的場 基憲

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003997]

1. 変更年月日 1990年 8月31日

[変更理由] 新規登録

住 所	神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地
氏 名	日産自動車株式会社
